

(51)

Int. Cl. 2:

C 07 C 127/19

A 01 N 9/20

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DT 26 24 094 A 1

(11)

Offenlegungsschrift

26 24 094

(21)

Aktenzeichen: P 26 24 094.8-42

(22)

Anmeldetag: 28. 5. 76

(43)

Offenlegungstag: 2. 12. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

29. 5. 75 Japan 64881-75

(54)

Bezeichnung: N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und herbizide Mittel

(71)

Anmelder: Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japan)

(74)

Vertreter: Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

(72)

Erfinder: Hashimoto, Shunichi; Kameda, Nobuyuki; Fujinami, Akira; Takarazuka, Hyogo (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 26 24 094 A 1

2624094

u.Z.: L 716 (Vo/wd)

28. Mai 1976

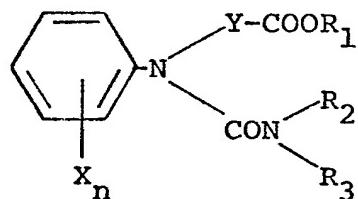
Case : 54606

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
Osaka, Japan

"N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und herbizide Mittel"

Priorität: 29. Mai 1975, Japan, Nr. 64881/1975

Die Erfindung betrifft N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I



[I]

in der X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, einen Alkylrest, vorzugsweise einen C₁-C₆-Alkylrest, einen niederen Alkoxyrest, vorzugsweise einen C₁-C₄-Alkoxyrest, oder die Trifluormethylgruppe,
Y einen niederen Alkylenrest, vorzugsweise einen C₁-C₂-Alkylen-

609849 / 1034

rest,

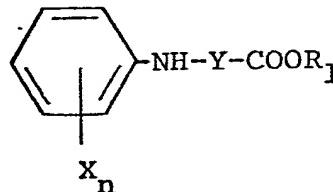
R_1 ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, vorzugsweise einen C_1-C_6 -Alkylrest, oder einen Cycloalkylrest, vorzugsweise die Cyclohexylgruppe,

R_2 und R_3 jeweils ein Wasserstoffatom, einen niederen Alkylrest, vorzugsweise einen C_1-C_3 -Alkylrest, einen niederen Alkenylrest, vorzugsweise die Allylgruppe, oder einen niederen Alkoxyrest, vorzugsweise die Methoxygruppe, und

n eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2 bedeutet.

Unter dem Ausdruck "Alkylrest" sind Reste mit nicht mehr als etwa 20 Kohlenstoffatomen zu verstehen, beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Hexadecyl- und Octadecylgruppe. Der Ausdruck "Cycloalkylrest" bedeutet Reste mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise die Cyclopropyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Adamantylgruppe. Der Ausdruck "niederer" Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylenrest bedeutet Reste mit höchstens 8 Kohlenstoffatomen.

Erfnungsgemäß lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formel I herstellen, indem man ein N-Phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel II



[II]

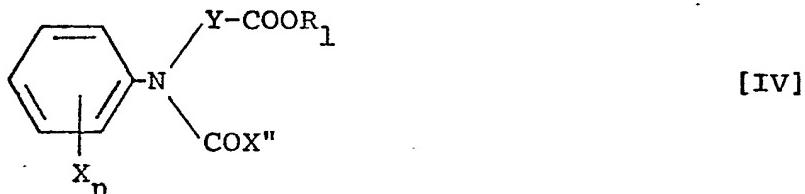
in der X, Y, R₁ und n die vorstehende Bedeutung haben, mit einem Carbamoylhalogenid der allgemeinen Formel III



in der R₂ und R₃ die vorstehende Bedeutung haben und X' ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, bedeutet, umsetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen durchgeführt, indem man das N-Phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel II mit dem Carbamoylhalogenid der allgemeinen Formel III in Gegenwart eines säureabspaltenden Mittels, beispielsweise einer Base, wie Pyridin, Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diäthylanilin, N-Methylmorpholin oder Tributylamin, vorzugsweise inerten in einem Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylool, Petroläther, Ligroin, Hexan, Isopropyläther, Essigsäureäthylester, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran oder Chlorbenzol, umsetzt. In der Praxis wird zunächst das N-Phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel II in dem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise in Toluol, zusammen mit einer äquimolaren Menge des säureabspaltenden Mittels, vorzugsweise Triäthylamin, gelöst. Anschließend wird eine äquimolare Menge des Carbamoylhalogenids der allgemeinen Formel III zugetropft, wobei das Gemisch innerhalb eines weiten Temperaturbereichs von Raumtemperatur bis zur Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches gerührt wird. Nach weiterem Rühren wird das Gemisch nacheinander mit einer verdünnten Mineralsäure, einer verdünnten Alkalilösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man erhält das

gewünschte N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel I in hochreiner Form und guten Ausbeuten.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I besteht darin, ein N-Halogencarbonyl-N-phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel IV



in der X, Y, R₁ und n die vorstehende Bedeutung haben und X" ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, bedeutet, mit einem Amin der allgemeinen Formel V



in der R₂ und R₃ die vorstehende Bedeutung haben, umgesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen auf die gleiche Weise wie in der vorstehend beschriebenen Ausführungsform, d.h. in Gegenwart eines säureabspaltenden Mittels in einem inerten Lösungsmittel, durchgeführt, wodurch man das gewünschte N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel I in hochreiner Form und guten Ausbeuten erhält.

Ferner können N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I, in der R₁ ein Wasserstoffatom bedeutet, durch

Hydrolyse der entsprechenden N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I, in der R₁ einen Alkylrest, vorzugsweise einen C₁-C₆-Alkylrest, einen Cycloalkylrest, vorzugsweise die Cyclohexylgruppe, einen niederen Alkenylrest, vorzugsweise die Allylgruppe, einen Arylrest, vorzugsweise die Phenylgruppe, oder einen Aralkylrest, vorzugsweise die erhalten werden. Benzylgruppe bedeutet, /Die Hydrolyse kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, beispielsweise durch Behandlung mit einer Alkaliverbindung, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, in einem wäßrigen Medium, gegebenenfalls unter Erwärmen. Durch Neutralisation des erhaltenen Gemisches mit einer Mineralsäure erhält man die gewünschten N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I, in der R₁ ein Wasserstoffatom bedeutet, in hochreiner Form und guten Ausbeuten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I.

B e i s p i e l 1

In einem 3 Liter fassenden Vierhalskolben werden 350 g N-Phenylglycinäthylester, 217 g Triäthylamin und 2 Liter Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Röhren tropfenweise mit 210 g N-Dimethylcarbamoylchlorid versetzt. Nach 3 stündigem Erwärmen unter Rückfluß wird das Reaktionsgemisch abgekühl und mehrmals mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Toluolphase wird abgetrennt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingedampft. Man erhält

396 g N-(N;N'-Dimethylcarbamoyl)-N-phenylglycinäthylester als Rohprodukt. Nach dem Umkristallisieren dieses Rohprodukts aus n-Hexan erhält man 320 g reines Produkt vom F. 77,0 bis 78,0°C.

$C_{15}H_{18}N_2O_3$	C	H	N
ber.:	62,38	7,25	11,19
gef.:	62,09	7,25	11,06

Auf die gleiche Weise werden die in Tabelle I aufgeführten N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I hergestellt.

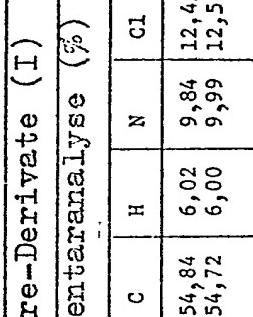
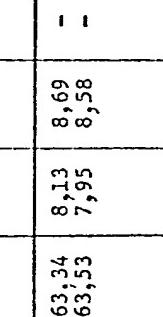
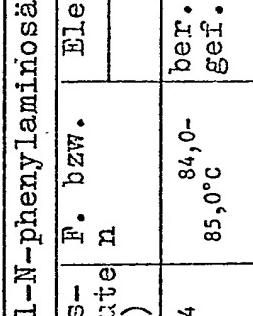
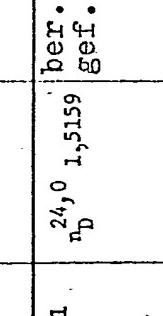
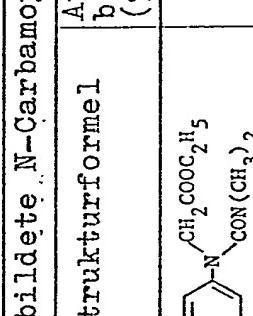
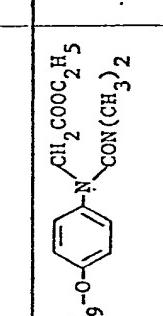
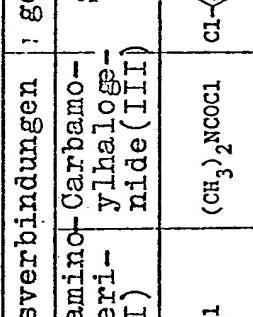
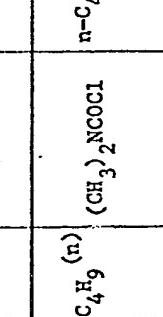
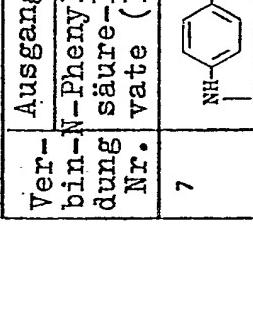
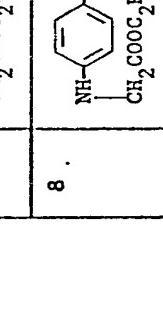
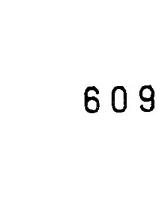
- 7 -

Tabelle I

Ver- bin- dung Nr.	Ausgangsverbindungen N-Phenyl- aminoäure- Derivate (II)	Carba- moylhalo- genide (III)	Strukturformel	aus- beute (%)	F. bzw. n	Elementaranalyse (%)				
						C	H	N	C1	
1	<chem>Nc1ccccc1CC(=O)OC2H5</chem>	<chem>(CH3)2NC(=O)Cl</chem>	<chem>CC(=O)N(CC(=O)OC2H5)c1ccccc1</chem>	86	78,0°C	ber. gef.	62,38 62,19	7,25 7,24	11,19 11,31	-
2	<chem>Nc1ccc(cc1)CC(=O)OC2H5</chem>	<chem>(CH3)2NC(=O)Cl</chem>	<chem>CC(=O)N(CC(=O)OC2H5)c3ccccc3</chem>	88	$n_D^{23,5}$	1,5209	ber. gef.	63,62 63,61	7,63 7,48	10,60 10,57
3	<chem>Nc1ccc(cc1)CC(=O)OC2H5</chem>	<chem>(CH3)2NC(=O)Cl</chem>	<chem>CC(=O)N(CC(=O)OC2H5)c3ccccc3</chem>	85	$n_D^{23,5}$	1,5192	ber. gef.	64,73 64,94	7,97 7,83	10,06 9,91
4	<chem>Nc1ccc(cc1)CC(=O)OC2H5</chem>	<chem>(CH3)2NC(=O)Cl</chem>	<chem>CC(=O)N(CC(=O)OC2H5)c3ccccc3</chem>	87	$n_D^{21,5}$	1,5080	ber. gef.	68,23 68,17	9,04 9,07	8,58 8,13
5	<chem>Nc1ccc(cc1)OC(=O)C2H5</chem>	<chem>(CH3)2NC(=O)Cl</chem>	<chem>CC(=O)N(CC(=O)OC2H5)c3ccccc3</chem>	82	$n_D^{25,5}$	1,5277	ber. gef.	59,99 60,23	7,19 6,94	9,99 10,01
6	<chem>Nc1ccc(cc1)CC(=O)OC2H5</chem>	<chem>(CH3)2NC(=O)Cl</chem>	<chem>CC(=O)N(CC(=O)OC2H5)c3ccccc3</chem>	83	85,0°C	84,0-	ber. gef.	59,99 59,82	7,19 7,09	9,99 9,89

- 8 -

Tabelle I (Forts.)

Ver- bin- dung Nr.	Ausgangsverbindungen N-Phenylamino- Carbamoylhalogeno- säure-Deri- vate (II)	Strukturformel	Aus- beute (%)	F. bzw. n	Elementaranalyse (%)	Elementaranalyse (%)			
						C	H	N	C1
7			64	84,0- 85,0°C	ber. gef.	54,84 54,72	6,02 6,00	9,84 9,99	12,45 12,51
8			81	nD ²⁴ ,0 1,5159	ber. gef.	63,34 63,53	8,13 7,95	8,69 8,58	- -
9			87	nD ²³ ,0 1,5243	ber. gef.	64,73 64,97	7,97 7,82	10,06 10,17	- -
10			88	nD ²⁵ ,5 1,5193	ber. gef.	63,62 63,52	7,63 7,92	10,60 10,31	- -
11			85	49,0°C	ber. gef.	63,62 63,54	7,63 7,68	10,60 10,77	- -
12			77	nD ²² ,0 1,5120	ber. gef.	64,73 65,07	7,97 8,17	10,06 10,26	- -

B e i s p i e l 2

In einem 100 ml fassenden Kolben werden 50 ml Toluol mit einem Gehalt an 6 g Phosgen vorgelegt und unter Eiskühlung und Röhren tropfenweise mit 3,5 g Pyridin versetzt. Das erhaltene Gemisch wird bei 10 bis 20°C tropfenweise mit 10 g N-(3,4-Dichlorphenyl)-glycinäthylester versetzt. Nach 1 stündigem Röhren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Toluolphase wird abgetrennt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingedampft. Man erhält 11,6 g N-Chlorcarbonyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-glycinäthylester mit einem Brechungsindex von $n_D^{21,5} = 1,5440$ als Rohprodukt.

6 g dieses Rohprodukts werden in 20 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 7,0 g einer 30 prozentigen wäßrigen Lösung von Dimethylamin versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 1 Stunde bei 40 bis 50°C gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch mehrmals mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Toluolphase wird abgetrennt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingedampft. Man erhält 6,0 g N-(N',N'-Dimethylcarbamoyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-glycinäthylester mit einem Brechungsindex von $n_D^{22,5} = 1,5490$.

$C_{13}H_{16}N_2O_3Cl_2$	C	H	N	Cl
ber.:	48,92	5,05	8,78	22,21
gef.:	48,83	5,00	8,87	22,55

2624094

- 10 -

Auf die gleiche Weise werden die in Tabelle II aufgeführten
N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel
I hergestellt.

609849 / 1034

- 11 -

Tabelle II

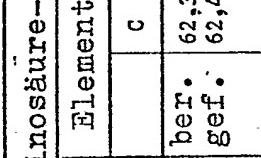
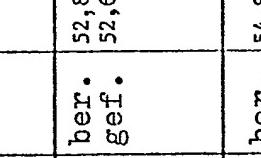
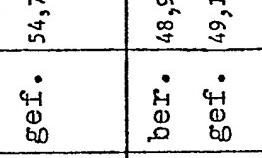
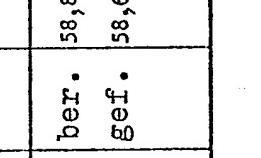
Ver- bin- dung Nr.	Ausgangsverbindungen N-Halogencar- bonyl-N-phenyl- aminos.-Deriv. (IV)	Amine (V) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	gebildete N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate (I)		Elementaranalyse (%) C H N Halogen	
			Aus- beute (%)	Strukturformel $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$		
1		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	92	$78,0^\circ\text{C}$	ber. gef. 62,38 62,42 7,25 7,31 11,19 10,96	-
13		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	87	$n_D^{22,5}$ 1,4841	ber. gef. 52,83 52,68 5,38 5,36 8,80 8,57	-
14		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	85	$n_D^{22,0}$ 1,5360	ber. gef. 54,84 54,73 6,02 6,05 9,84 9,99	(Cl) 12,45 (Cl) 12,45
15		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	89	$n_D^{22,5}$ 1,5490	ber. gef. 48,92 49,13 5,05 5,00 8,78 8,87	(Cl) 22,41 (Cl) 22,48
16		$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	91	$n_D^{22,5}$ 1,5226	ber. gef. 58,80 58,68 7,09 7,13 8,57 8,44	(Cl) 10,85 (Cl) 10,79

Tabelle II (Forts.)

- 12 -

Ver- bin- dung Nr.	Ausgangsverbindungen	Amine (V)	Strukturformel	gebildete N-Carbonoyl-N-phenylaminosäure-Derivate (I)		Elementaranalyse (%)
				Aus- beute (%)	F. bzw. $n_D^{22,0}$	
17	CICO N- CH ₂ COOC ₂ H ₅ -N-phenyl	(CH ₃) ₂ NH (IV)	CH ₃ N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂	90	$n_D^{22,0}$ 1,5169	ber. 63,62 7,63 10,60 gef. 63,87 7,68 10,56
18	CICO N- CH ₂ COOC ₂ H ₅ -C ₃ H ₇	(CH ₃) ₂ NH	n-C ₃ H ₇ - N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂	92	$n_D^{21,5}$ 1,5162	ber. 65,73 8,27 9,58 gef. 66,03 8,41 9,46
19	CICO N- CH ₂ COOC ₂ H ₅ -Cl	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ NH	Cl Cl- N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂	85	n_D^{25} 1,5449	ber. 55,00 5,43 7,55 gef. 54,71 5,40 7,43
20	CICO N- CH ₂ COOC ₂ H ₅ -Br	(CH ₃) ₂ NH	Br- N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂	87	86,0°C	ber. 47,43 5,21 8,51 gef. 47,58 5,63 8,40
21	CICO N- CH ₂ COOC ₂ H ₅	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH	Br N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂	92	$n_D^{25,0}$ 1,4921	ber. 66,63 8,55 9,14 gef. 66,53 8,72 9,34
22	CICO N- CH ₂ COOC ₂ H ₅	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ NH	Br N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂	86	$n_D^{24,5}$ 1,5145	ber. 67,52 7,33 9,26 gef. 67,61 7,56 9,55

Tabelle II (Forts.)

- 13 -

2624094

Verb.	Ausgangsverbindungen	gebildete N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate (I)				Elementaranalyse. (%)					
		N-Halogencarbonyl-N-phenylaminos.-Deriv. Nr. (IV)	Amine (V)	Strukturformel	Ausbeute (%)						
23	CICO N C6H5-Cl CH2COOCH3	(CH3)2NH		90	97,0- 97,5°C	ber. 66,19 gef. 66,50	7,64 7,59	9,65 9,82	-	-	
24	CICO N C6H5-Cl CH2COOCH3	(CH3)2NH		87	$n_D^{24,0}$ 1,5432	ber. 53,24 gef. 53,37	5,59 5,65	10,35 10,32	(Cl) (Cl) (Cl)	13,10 13,62	
25	CICO N C6H5-Cl CH2COOC2H5	(CH3)2NH		88	$n_D^{24,5}$ 1,5450	ber. 48,91 gef. 48,88	5,05 5,19	8,77 8,84	(Cl) (Cl) (Cl)	22,21 22,37	
26	CICO N C6H5-Cl CH2COOC3H7(iso)	(CH3)2NH		94	82,5°C	81,5- 82,5°C	ber. 56,28 gef. 56,25	6,41 6,36	9,38 9,40	(Cl) (Cl) (Cl)	11,87 12,14
27	CICO N C6H5-Cl CH2COOC4H9(n)	(CH3)2NH		92	$n_D^{24,5}$ 1,5375	ber. 57,60 gef. 57,47	6,77 6,54	8,96 9,18	(Cl) (Cl) (Cl)	11,33 11,76	
28	CICO N C6H5-Cl CH2COOC4H9(iso)	(CH3)2NH		89	$n_D^{22,0}$ 1,5280	ber. 57,60 gef. 57,60	6,77 6,71	8,96 9,09	(Cl) (Cl) (Cl)	11,33 11,65	

609849 / 1034

Tabelle II (Forts.)

- 14 -

Ver- bin- dung Nr.	Ausgangsverbindungen N-Halogencar- bonyl-N-phenyl- aminos.-Deriv. (IV)	Amine (V) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Strukturformel	Aus- beute (%)	F. bzw. n_D^{20}	Elementaranalyse (%)		
						C	H	N
29	<chem>CC(=O)c1ccccc1N(c2ccccc2Cl)C(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)Cn1cccc(Cl)c1N(C(=O)C)C</chem>	90	78,0°C	ber. 60,26 gef. 60,52	6,84 6,86	8,27 8,43
30	<chem>CC(=O)c1ccccc1N(c2ccccc2Cl)C(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)Cn1cccc(Cl)c1N(C(=O)C)C</chem>	90	$n_D^{24,0}$	ber. 59,91 gef. 59,61	7,39 7,18	8,22 8,45
31	<chem>CC(=O)c1ccccc1N(c2ccccc2Cl)C(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)Cn1cccc(Cl)c1N(C(=O)C)C</chem>	85	$n_D^{22,0}$	ber. 51,88 gef. 51,60	5,81 5,60	8,07 7,94
32	<chem>CC(=O)c1ccccc1N(c2ccccc2Cl)C(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)Cn1cccc(Cl)c1N(C(=O)C)C</chem>	85	$n_D^{23,5}$	ber. 56,28 gef. 56,29	6,41 6,50	9,38 9,55
33	<chem>CC(=O)c1ccccc1N(c2ccccc2Cl)C(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)Cn1cccc(Cl)c1N(C(=O)C)C</chem>	91	$n_D^{24,5}$	ber. 50,46 gef. 50,24	5,44 5,52	8,41 8,78
34	<chem>CC(=O)c1ccccc1N(c2ccccc2Cl)C(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)C</chem>	<chem>CC(=O)Cn1cccc(Cl)c1N(C(=O)C)C</chem>	94	$n_D^{25,5}$	ber. 51,92 gef. 52,14	5,70 5,78	9,32 9,20

15

Tabelle II (Forts.)

Ver- bin- dung Nr.	Ausgangsverbindungen N-Halogencar- bonyl-N-phenyl- aminos.-Deriv.	Amine (V)	Strukturformel	gebildete N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate (I)		Elementaranalyse (%)	
				Aus- beute (%)	F. bzw. $n_D^{24,5}$		C H N Halogen
35	CICO (IV) 		92	$n_D^{24,5}$ 1,5130	ber. 58,64 gef. 58,37	6,81 7,02	10,52 10,26
36	CICO 		87	$n_D^{25,5}$ 1,5361	ber. 46,59 gef. 46,43	4,81 4,85	8,36 8,33
37	CICO 		95	$n_D^{28,0}$ 1,5378	ber. 54,84 gef. 55,10	6,02 5,97	9,84 9,92
38	CICO 		93	$n_D^{28,0}$ 1,5189	ber. 57,60 gef. 56,85	6,77 6,61	8,96 9,08
39	CICO 		86	83,0°C	ber. 62,38 gef. 62,19	7,24 7,23	11,19 11,26

B e i s p i e l 3

In einem 100 ml fassenden Kolben werden 50 g einer 15 prozentigen wäßrigen Natriumhydroxidlösung und 23 g N-(N',N'-Dimethylcarbamoyl)-N-phenylglycinäthylester vorgelegt. Das erhaltenen Gemisch wird 30 Minuten bei 40°C heftig gerührt. Sodann wird das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Salzsäure unter Kühlung mit Eis stark angesäuert. Die ausgefällten Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus einer Mischung von Hexan und Benzol umkristallisiert. Man erhält 14,0 g N-(N',N'-Dimethylcarbamoyl)-N-phenylglycin vom F. 90,5°C (Zersetzung).

$C_{11}H_{14}N_2O_3$	C	H	N
ber.:	59,44	6,36	12,61
gef.:	59,61	6,34	12,88

Auf die gleiche Weise erhält man die in Tabelle III aufgeführten N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I.

17

Tabelle III

- 17 -

Ver- bin- dung Nr.	Ausgangsverb. N-Carbamoyl-N- phenylaminosäure- Derivate (I)	gebildete N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate (I)		F. DZW. n.D	Elementaranalyse (%)
		Aus- beute (%)	Strukturformel		
40		69		90.5°C (decomp.)	ber. gef.
41		63		93.5°C (decomp.)	ber. gef.
42		71		86.0°C (decomp.)	ber. gef.
43		65		71.5°C 74.0°C	ber. gef.

Es wurde erfindungsgemäß festgestellt, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel I eine ausgezeichnete herbizide Wirkung aufweisen.

Die Erfindung betrifft somit auch herbizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an einer Verbindung der allgemeinen Formel I.

Beispielsweise zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine starke herbizide Wirkung gegen grasartige Unkräuter, wie Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*) und Fingergras (*Digitaria sanguinalis*), und Unkräuter in Hochland und Paddyfeldern, wie Rauhaariger Fuchsschwanz(*Amaranthus retroflexus*), Weißer Gänsefuß (*Chenopodium album*), Sternmieren (*Stellaria media*) und "toothcup" (*Rotala indica* Koehne). Somit weisen die Verbindungen der Erfindung eine herbizide Wirkung gegen eine Reihe von Gräsern und Unkräutern auf. Besonders bemerkenswert ist ihre Wirkung bei einer Behandlung vor dem Auflaufen. Die Verbindungen der Erfindung wirken jedoch auch bei einer Behandlung der Blätter. Die Selektivität dieser Verbindungen ist so ausgeprägt, daß bei einer Reihe von Kulturpflanzen, wie Reis, Weizen, Rettiche, Sojabohnen, Baumwolle, Rüben, Mais und Rübsamen, keine nennenswerte Phytotoxizität, insbesondere bei der Blattbehandlung, auftritt. Demzufolge sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I wertvolle Herbizide zur Anwendung auf Feldern, Paddy-Reisfeldern, Obstgärten, Rasenflächen, Weideland, Wald- und Forstgebieten und nicht kultivierten Flächen.

Die Verbindungen der Erfindung können direkt oder in Form von entsprechenden Präparaten, wie Stäubemitteln, Granulaten, feinen Granulaten, benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentraten, angewendet werden. Zur Herstellung dieser Präparate können feste und/oder flüssige Träger verwendet werden. Beispiele für feste Träger sind Talcum, Bentonit, Tone, Kaolin, Diatomeenerde, Vermiculit und gelöschter Kalk. Beispiele für flüssige Träger sind Benzol, Alkohole, Aceton, Xylol, Methyl-naphthalin, Dioxan und Cyclohexanon. In der Praxis können die Mittel der Erfindung zusammen mit in der Landwirtschaft üblichen grenzflächenaktiven Mitteln, beispielsweise in Zerstäubern angewendet werden, um die herbizide Wirkung zu gewährleisten und zu steigern. Ferner können sie auch zusammen mit anderen landwirtschaftlichen Chemikalien, wie Fungiziden, Insektiziden und Düngemitteln eingesetzt werden. Schließlich kommt auch die gemeinsame Verwendung mit anderen Herbiziden in Betracht.

Im allgemeinen enthalten herbizide Mittel die Verbindungen der allgemeinen Formel I in Konzentrationen von 0,1 bis 95 Gewichtsprozent.

Häufig werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I zu konzentrierten Präparaten verarbeitet, die in Form von wässrigen Dispersionen oder Emulsionen mit einem Gehalt an 0,1 bis 5 Gewichtsprozent an diesen konzentrierten Präparaten, auf den Boden oder die Blätter aufgebracht werden. Als mit Wasser dispergierbare oder emulgierbare Präparate kommen entweder feste

Präparate, wie benetzbare Pulver oder flüssige Präparate, wie emulgierbare Konzentrate, in Frage. Diese konzentrierten Präparate weisen beispielsweise folgende Zusammensetzung auf:

Gewichtsprozent

N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I	10 - 80
Grenzflächenaktive Mittel	3 - 10
Inerte Trägerstoffe	87 - 10

Benetzbare Pulver enthalten ein inniges, fein verteiltes Gemisch der Verbindungen der allgemeinen Formel I mit inerten Trägerstoffen und grenzflächenaktiven Mitteln. Die Konzentration der Wirkstoffe beträgt dabei im allgemeinen 10 bis 90 Gewichtsprozent. Als inerte Trägerstoffe werden im allgemeinen Attapulgit, Kaolin, Montmorillonit, Diatomeenerde und gereinigte Silikate verwendet. Als grenzflächenaktive Mittel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das benetzbare Pulver, kommen beispielsweise sulfonierte Lignine, kondensierte Naphthalinsulfonate, Naphthalinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate und nichtionogene grenzflächenaktive Mittel, wie Addukte von Äthylenoxid an Phenol, in Frage.

Emulgierbare Konzentrate enthalten eine Verbindung der allgemeinen Formel I in entsprechender Konzentration, beispielsweise 100 bis 500 g pro Liter Flüssigkeit, gelöst in einem inerten Träger, der aus einem Gemisch von mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln und Emulgatoren besteht. Entsprechende

organische Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Xybole und Petroleumfraktionen, insbesondere hochsiedende Naphthalin- und Olefinanteile von Petroleum. Ferner können andere organische Lösungsmittel verwendet werden, wie Terpene und Alkoholderivate, wie 2-Äthoxyäthanol. Als Emulgatoren für die emulgierbaren Konzentrate können die gleichen grenzflächenaktiven Mittel, die für benetzbare Pulver eingesetzt werden, verwendet werden. Werden die Verbindungen der Erfindung auf den Boden aufgebracht, beispielsweise zur Anwendung vor dem Auflaufen, ist es zweckmäßig, sie in Form von Granulaten aufzubringen. Bei derartigen Präparaten ist der Wirkstoff auf einem granulierten inerten Trägerstoff, wie grob gemahlenen Tonen, dispergiert. Die Teilchengröße des Granulats beträgt im allgemeinen 0,1 bis 3 mm. Überlicherweise werden die Granulate hergestellt, indem man die Wirkstoffe in einem preisgünstigen Lösungsmittel löst und die Lösung in einem entsprechenden Feststoffmischer auf den Trägerstoff aufbringt. Derartige Granulate haben im allgemeinen folgende Zusammensetzung:

Gewichtsprozent

N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen Formel I	1 - 10
Grenzflächenaktive Mittel	0 - 2
Inerte Trägerstoffe	99 - 88

In etwas weniger wirtschaftlicher Weise können die Verbindungen der allgemeinen Formel I in einem Teig,

der aus angefeuchteten Tonen oder anderen inerten Trägerstoffen besteht, dispergiert werden. Die erhaltene Dispersion wird anschließend getrocknet und zur Herstellung des gewünschten Granulats grob gemahlen.

Die optimale, anzuwendende Menge der Verbindungen der allgemeinen Formel I zur Bekämpfung von bestimmten Unkräutern hängt von der Anwendungsart, den klimatischen Bedingungen, der Bodenart, dem Gehalt des Bodens an Wasser und organischen Bestandteilen und anderen dem einschlägigen Fachmann geläufigen Faktoren ab. Praktisch in allen Fällen liegt die optimale Menge im Bereich von 0,25 bis 300 g/Ar, insbesondere im Bereich von 0,25 bis 100 g/Ar.

Die Zeit, zu der die Verbindungen der Erfindung auf den Boden oder die Unkräuter aufgebracht werden, kann stark variieren, da die Verbindungen sowohl vor als auch nach dem Auflaufen wirksam sind. Zu jeder Zeit während des Wachstums und Keimens der Unkräuter erreicht man zumindest eine gewisse Kontrolle. Die Verbindungen können auch während der Ruhezeit auf den Boden aufgebracht werden, wodurch die in der nachfolgenden warmen Saison keimenden Unkräuter abgetötet werden.

Bei Verwendung der Verbindungen der Erfindung zur Unkrautbekämpfung bei einer jährlichen Ernte hat sich ein Aufbringen dieser Verbindungen auf den Boden während der Pflanzzeit als am günstigsten erwiesen. Wenn die Verbindungen dem Boden ein-

verleibt werden, werden sie im allgemeinen unmittelbar vor dem Pflanzen angewendet. Bei einem Aufbringen auf die Bodenoberfläche ist eine Anwendung unmittelbar nach dem Pflanzen am einfachsten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Zusammensetzung von herbiziden Mitteln. Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Verbindungsnummern beziehen sich auf die Tabellen I bis III.

B e i s p i e l A

Benetzbares Pulver

25 Teile der Verbindung 2, 5 Teile eines grenzflächenaktiven Mittels, z.B. Polyoxyäthylenalkylaryläther und 70 Teile Talcum werden pulverisiert und gründlich vermischt.

B e i s p i e l B

Emulgierbares Konzentrat

30 Teile der Verbindung 5, 20 Teile eines grenzflächenaktiven Mittels, z.B. Polyäthylenglykoläther, und 50 Teile Cyclohexanon werden gründlich vermischt.

B e i s p i e l C

Granulat

5 Teile der Verbindung 5, 40 Teile Bentonit, 50 Teile Ton und 5 Teile Natriumlignosulfonat werden pulverisiert und gründlich vermischt. Das erhaltene Gemisch wird mit Wasser geknetet,

granuliert und getrocknet.

B e i s p i e l D

Granulat

3 Teile der Verbindung 12 und 97 Teile Ton werden pulverisiert und gründlich vermischt.

B e i s p i e l E

Feines Granulat

5 Teile Verbindung 15, 4 Teile Natriumlignosulfonat, 86 Teile Ton ("Fubasami Ton" der Firma Fubasami Clay Co., Ltd.) und 5 Teile Wasser werden mit einem Bandmischer geknetet und getrocknet.

Die folgenden Beispiele erläutern die herbizide Wirkung der Verbindungen der Erfindung. Teil- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Die Verbindungsnummern beziehen sich auf die Tabellen I bis III.

B e i s p i e l 1

Anwendung vor dem Auflaufen

Die Samen von Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*) und Fingergras (*Digitaria sanguinalis*), als Vertreter von grasartigen Unkräutern, sowie die Samen von Rauhaarigem Fuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*) und Weißem Gänsefuß (*Chenopodium album*), als Vertreter der breitblättrigen Unkräuter, werden jeweils in einem 10 cm-Blumentopf ausgesät und mit Erde bedeckt. Mit Wasser

verdünnte benetzbare Pulver mit einem Gehalt an der zu untersuchenden Verbindung werden mit einem Handsprühgerät auf den Boden aufgebracht. Die Unkräuter werden in einem Gewächshaus gezogen. Die herbizide Wirkung der zu untersuchenden Verbindungen wird 20 Tage nach der Anwendung festgestellt. Dabei wird folgendermaßen bewertet:

<u>Bewertung</u>	<u>Prozentuale Hemmung</u>
0	0
1	20
2	40
3	60
4	80
5	100

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Verbin- dung Nr.	angewende- te Menge (g/a)	Hühner- hirse	Finger- gras	Rauhhaarig- er Fuchs- schwanz	Weißen Gänse- fuß
1	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
2	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
3	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
5	40	5	5	5	5
	20	4	5	5	5
7	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
9	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
10	40	4	5	5	5
	20	4	5	5	5
11	40	5	5	5	5
	20	5	5	5	5
12	40	5	5	5	5
	20	5	5	5	5
13	40	5	5	5	5
	20	4	5	5	5
15	40	5	5	5	5
	20	5	5	5	5
23	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
24	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
26	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
27	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
30	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
32	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
35	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
36	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
37	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5
38	80	5	5	5	5
	40	5	5	5	5

609849 / 1034

Tabelle IV (Forts.)

Verbin-dung Nr.	angewen-dete Men-ge (g/a)	Hühner-hirse	Finger-gras	Rauhhaariger Fuchs-schwanz	Weißer Gänse-fuß
40	40	5	5	5	5
	20	5	5	5	5
43	40	5	5	5	5
	20	5	5	5	5
Nitro-fen *) (Ver-gleichs-verb.)	20 10	4 1	5 2	5 4	4 2
Linu-ron **) (Ver-gleichs-verb)	20 10	5 5	5 5	5 5	5 5

Anmerkungen: *) Nitrofen: 2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenyl-äther
 **) Linuron: N-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methoxy-N'-methylharnstoff.

Beispiel 2

Blattbehandlung

Rettich-, Sojabohnen- und Maissamen werden jeweils in 10 cm-Blumentöpfen ausgesät. Die Züchtung wird in einem Gewächshaus vorgenommen. 14 Tage nach dem Aussäen wird ein mit Wasser verdünntes benetzbare Pulver mit einem Gehalt an einer zu untersuchenden Verbindung auf die Pflanzen mit Hilfe eines Handsprühgeräts aufgebracht. 20 Tage nach der Anwendung wird das Frischgewicht der Pflanzen bestimmt. Das Verhältnis von behandelten Töpfen zu nicht behandelten Töpfen wird berechnet. Die Phytotoxizität wird folgendermaßen bewertet:

<u>Bewertung</u>	<u>Verhältnis von behandelten Töpfen zu unbehandelten Töpfen (%)</u>
0	100
1	80
2	60
3	40
4	20
5	0

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Ver- bindungs- Nr.	Konzentra- tion (ppm)	Rettich	Soja- bohnen	Mais
1	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
2	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
3	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
5	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
21	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
29	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
31	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
32	4000	0	0	0
	2000	0	0	0
Nitrofen (Ver- gleichs- verb.)	1000	5	4	3
	500	5	2	1
Linuron Ver- gleichs- verb.)	200	5	5	5
	100	5	3	5

B e i s p i e l 3

Anwendung durch Bewässerung

Ein Wagner-Topf von 14 cm Durchmesser wird mit 1,5 kg Erdreich von einem Paddy-Feld gefüllt. Es werden Bedingungen wie in einem Paddy-Feld hergestellt. In den Topf werden Reissämlinge im dreiblättrigem Zustand eingepflanzt. Ferner werden Samen von Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*) und breitblättrige Unkräuter, wie Monochorien (*Monochoria vaginalis* Presl.), falsche Pimpernelle (*Linderna pyxidaria*) und "toothcup" (*Rotala indica* Koehne), ausgesät. Anschließend werden mit einer Pipette benetzbare Pulver mit einem bestimmten Gehalt der zu untersuchenden Verbindungen in einer Menge von 15 ml/Topf aufgebracht. 25 Tage nach der Anwendung wird die herbizide Wirkung folgendermaßen bewertet:

<u>Bewertung</u>	<u>Prozentuale Hemmung</u>
0	0
1	20
2	40
3	60
4	80
5	100

Für die Bewertung der Phytotoxizität werden jeweils die Höhe, die Anzahl der Schößlinge und das Gesamtgewicht (Trockengewicht) der Unkräuter festgestellt. Das Verhältnis von behandelten Töpfen zu unbehandelten Töpfen wird für jeden

dieser Bewertungsfaktoren berechnet. Die Phytotoxizität wird auf der Basis des geringsten Werts für die drei Verhältniszahlen, die folgendermaßen eingeteilt wurden, berechnet:

Bewertung	<u>Verhältnis der behandelten Töpfe zu den unbehandelten Töpfen (%)</u>
0	100
1	80
2	60
3	40
4	20
5	0

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI

Verbin- dung Nr.	aufge- brachte Menge (g/a)	Herbizide Wirkung		Phytotoxi- zität bei Reispflan- zen
		Hühnerhirse	breitblättrige Unkräuter	
1	20	5	5	0
	10	5	5	0
2	20	5	5	0
	10	5	5	0
4	80	5	5	0
	40	3	5	0
6	80	5	5	0
	40	5	5	0
8	80	5	5	0
	40	4	5	0
14	40	5	5	0
	20	5	5	0
16	80	5	5	0
	40	5	5	0
17	80	5	5	0
	40	5	5	0
18	40	5	5	0
	20	5	5	0
19	80	5	5	0
	40	5	5	0
20	40	5	5	0
	20	5	5	0
21	80	5	5	0
	40	5	5	0
22	80	5	5	0
	40	5	5	0
25	40	5	5	0
	20	5	5	0

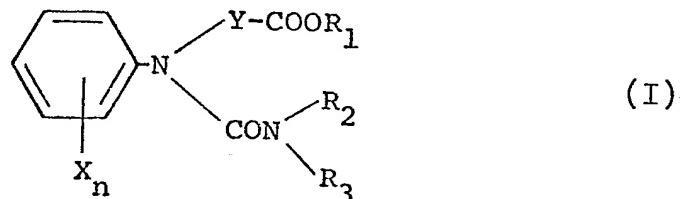
Tabelle VI (Forts.)

Verbin- dung Nr.	aufge- brachte Menge (g/a)	Herbizide Wirkung		Phytotoxi- zität bei Reispflan- zen
		Hühnerhirse	breitblättrige Unkräuter	
28	20	5	5	0
	10	5	5	0
29	20	5	5	0
	10	5	5	0
31	40	5	5	0
	20	5	5	0
33	20	5	5	0
	10	5	5	0
34	40	5	5	0
	20	5	5	0
39	40	5	5	0
	20	5	5	0
40	20	5	5	0
	10	5	5	5
42	20	5	5	0
	10	5	5	0
Nitro- fen (Ver- gleichs- verb.)	20	5	5	1
	10	4	5	0
Linu- ron (Ver- gleichs- verb.)	20	5	5	5
	10	5	5	5

Patentansprüche

1.

N-Carbamoyl-N-phenylaminosäure-Derivate der allgemeinen
Formel I



in der X ein Halogenatom, einen Alkyl- oder niederen Alkoxyrest
oder die Trifluormethylgruppe,

Y einen niederen Alkylenrest,

R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Cycloalkylrest,

R₂ und R₃ jeweils ein Wasserstoffatom, einen niederen Alkyl-,
einen niederen Alkenyl- oder einen niederen Alkoxyrest und
n eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2 bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Chlor- oder Bromatom, einen C₁-C₆-Alkyl- oder C₁-C₄-Alkoxyrest oder die Trifluormethylgruppe,

Y einen C₁-C₂-Alkylenrest,

R₁ ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₆-Alkylrest oder die Cyclohexylgruppe und

R₂ und R₃ jeweils ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₃-Alkylrest
oder die Allyl-, Methyl- oder Methoxygruppe bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Y die Methylenengruppe, R₁ die Äthylgruppe

und R_2 und R_3 jeweils eine Methylgruppe bedeutet und n den Wert 0 hat.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Chloratom, Y die Methylengruppe, R_1 die Äthylgruppe und R_2 und R_3 jeweils eine Methylgruppe bedeutet und n den Wert 1 hat.

5. Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Chloratom im Benzolring in p-Stellung zur tertiären Aminogruppe steht.

6. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Chloratom, Y die Methylengruppe, R_1 die Äthylgruppe und R_2 und R_3 jeweils eine Methylgruppe bedeutet und n den Wert 2 hat.

7. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Chloratome im Benzolring in der m- und p-Stellung zur tertiären Aminogruppe stehen.

8. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Chloratom, Y die Methylengruppe, R_1 die n-Pentylgruppe und R_2 und R_3 jeweils eine Methylgruppe bedeutet und n den Wert 1 hat.

9. Verbindung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Chloratom im Benzolring in der p-Stellung zur tertiären Aminogruppe steht.

10. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Chloratom, Y die Methylengruppe, R₁ die Cyclohexylgruppe und R₂ und R₃ jeweils eine Methylgruppe bedeutet und n den Wert 1 hat.

11. Verbindung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenatom im Benzolring in der p-Stellung zur tertiären Aminogruppe steht.

12. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Chloratom, Y die Methylengruppe, R₁ die Äthylgruppe, R₂ die Methylgruppe und R₃ die Methoxygruppe bedeutet und n den Wert 2 hat.

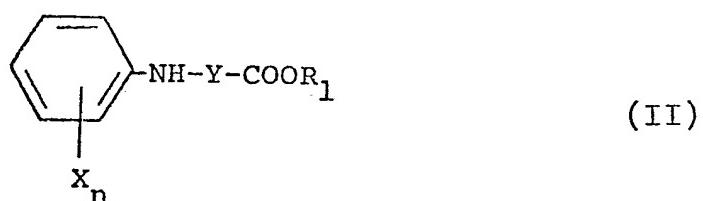
13. Verbindungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Chloratome im Benzolring in m- und p-Stellung zur tertiären Aminogruppe stehen.

14. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Chloratom, Y die Methylengruppe, R₁ die Äthylgruppe, R₂ die Methylgruppe und R₃ die Methoxygruppe bedeutet und n den Wert 1 hat.

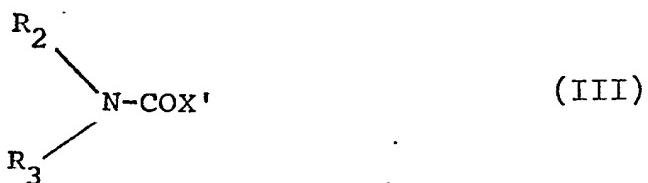
15. Verbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Chloratom im Benzolring in p-Stellung zur tertiären Aminogruppe steht.

16. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) ein N-Phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel II

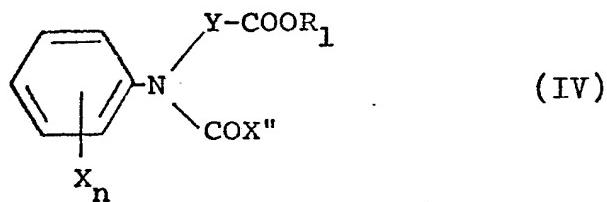


in der X, Y, R₁ und n die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben, mit einem Carbamoylhalogenid der allgemeinen Formel III



in der R₂ und R₃ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X' ein Halogenatom bedeutet, umgesetzt oder

(b) ein N-Halogencarbonyl-N-phenylaminosäure-Derivat der allgemeinen Formel IV



in der X, Y, R₁ und n die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 haben und X" ein Halogenatom bedeutet, mit einem Amin der allgemeinen Formel V



in der R₂ und R₃ die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1 hat, umgesetzt oder

(c) eine Verbindung der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, in der R₁ kein Wasserstoffatom bedeutet, zu einer Verbindung, in der R₁ ein Wasserstoffatom bedeutet, hydrolysiert.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (a) oder (b) in Gegenwart eines säureabspaltenden Mittels in einem inerten Lösungsmittel durchführt.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbamoylhalogenid der allgemeinen Formel III verwendet, in der X' ein Chloratom bedeutet.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse durch Behandlung mit Alkali durchführt.

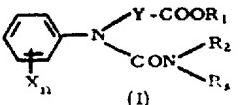
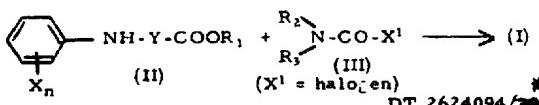
2624094

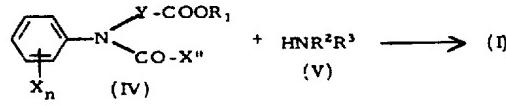
- 38 -

20. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an einer Verbindung nach Anspruch 1.



609849/1034

<p>92898X/50 C03 SUMITOMO CHEMICAL KK 29.05.75-JA-064881 (02.12.76) A01n-09/20 C07c-127/19 Herbicidal N-carbamoyl N-phenyl amino acid derivs. - prep. e.g. by reacting N-phenyl amino acids with carbamoyl halides (MLD11276)</p> <p>N-Phenyl-N-carbamoyl-amino acid derivs. of formula (I) are new</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>(where X is halogen, alkyl, lower alkoxy or CF₃; R₁ is H, alkyl or cycloalkyl; R₂ and R₃ are H, lower alkyl, lower alkenyl or lower alkoxy; Y is lower alkylene; n is 0, 1 or 2).</p> <p>USE (I) have good herbicidal activity against grassy and broadleaved weeds, esp. when applied pre-emergence. Selectivity is so good that in a range of crops (e.g. rice, wheat, radish, soya beans, cotton, beet, maize and rape) practically no phytotoxicity occurs, esp. after foliar application.</p>	<p>SUMO 29.05.75 DT 2624-094</p> <p>C(10-A13D, 12-P6). 2</p> <p>ACTIVITY N-(N,N-dimethylcarbamoyl)-N-phenylglycine ethyl ester applied pre-emergence at 10g/are gives 100% control of <i>Echinochloa crus-galli</i>, <i>Digitaria sanguinalis</i>, <i>Amaranthus retroflexus</i> and <i>Chenopodium album</i>.</p> <p>SPECIFICALLY CLAIMED N-(N,N-Dimethylcarbamoyl)-N-phenylglycine ethyl ester; N-(N,N-dimethylcarbamoyl)-N-(p-chlorophenyl)-glycine ethyl ester; N-(N,N-dimethylcarbamoyl)-N-(3,4-dichlorophenyl)glycine ethyl ester; N-(N,N-dimethylcarbamoyl)-N-(p-chlorophenyl)-glycine n-pentyl ester; N-(N,N-dimethylcarbamoyl)-N-(p-chlorophenyl)glycine cyclohexyl ester; N-(N-methoxy-N-methylcarbamoyl)-N-(3,4-dichlorophenyl)glycine ethyl ester; and N-(N-methoxy-N-methyl)-N-(p-chlorophenyl)-glycine ethyl ester.</p> <p>PREPARATION (a)</p> <p style="text-align: center;"></p> <p style="text-align: right;">DT 2624094/31</p>
--	--

<p>(b)</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>(X'' = halogen)</p> <p>(c) (I; R₁ ≠ H) $\xrightarrow{\text{hydrolysis}}$ (I; R₁ = H)</p> <p>EXAMPLE A mixture of N-phenylglycine ethyl ester (350g), NEt₃ (217g) and toluene (2 l.) is treated dropwise with stirring at room temp. with N,N-dimethylcarbamoyl chloride (210g), refluxed 3 hrs., cooled, repeatedly washed with dil. HCl and water, dried (Na₂SO₄), and evaporated under reduced pressure. The residue (396g) is recrystallized from n-hexane to give pure N-(N,N-dimethylcarbamoyl)-N-phenylglycine ethyl ester (320g), m.pt.77.0-78.0°C.(39 pp.).</p>	
--	--

DT 2624094/31